

L28 ANSWER 4 OF 5 HCAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS on STN

ACCESSION NUMBER: 1986:480798 HCAPLUS
DOCUMENT NUMBER: 105:80798
TITLE: Epoxy resin compositions
INVENTOR(S): Okitsu, Kiyoshi
PATENT ASSIGNEE(S): Daicel Chemical Industries, Ltd., Japan
SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.
CODEN: JKXXAF
DOCUMENT TYPE: Patent
LANGUAGE: Japanese
INT. PATENT CLASSIF.:
 MAIN: C08G059-20
 SECONDARY: C08G063-08
CLASSIFICATION: 42-9 (Coatings, Inks, and Related Products)

FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1

PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 61044915	A2	19860304	JP 1984-166314	19840810
PRIORITY APPLN. INFO.:			JP 1984-166314	19840810

ABSTRACT:

Comps. contg. primary OH groups with good reactivity in crosslinking and flexibility when cured contain 95-5 parts epoxy resin and 5-95 parts modified epoxy resins prepd. by polyimg. 3-95 parts caprolactone (I) on 97-5 parts OH group-contg. epoxy ***resin.*** Thus, heating Araldite 6097 (II) 100, I 900, and (BuO)₄Ti 0.01 part at 180° for 5 h gave a modified epoxy resin (OH no. 20.0 mg KOH/g, epoxy equiv 18,000), 22.2 parts of which with 77.8 parts II in EtOCH₂CH₂OAc was mixed with Duranate 24A-100 (hexamethylene diisocyanate adduct) at 1:1 NCO:OH ratio. The soln. was coated on 0.3-mm polished mild steel and baked at 120° for 2 h to prep. a film with pencil hardness H, impact strength >50 kg-cm, Erichsen indentation >8 mm, and good flexibility, vs. 3H, 10, 7.5, and good, resp. for unmodified II.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-44915

⑬ Int. Cl.⁴

C 08 G 59/20
63/08

識別記号

庁内整理番号

6946-4J
6537-4J

⑭ 公開 昭和61年(1986)3月4日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 エポキシ樹脂組成物

⑯ 特 願 昭59-166314

⑰ 出 願 昭59(1984)8月10日

⑱ 発 明 者 興 津 清 大竹市玖波4-11-7-303

⑲ 出 願 人 ダイセル化学工業株式 堺市鉄砲町1番地
会社

明 細 書

1. 発明の名称

エポキシ樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(A) 1分子中に1個以上のエポキシ基を有する
エポキシ樹脂95～5重量部と

(B) 水酸基を有するエポキシ樹脂97～5重量
部の水酸基に対し、ε-カプロラクトン3～
95重量部とを相混雑合させることによって
得られるラクトン変性エポキシ樹脂5～95
重量部

とからなることを特徴とするエポキシ樹脂組成
物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は優れた可塑性を有し、かつ架橋
剤との反応性のすぐれた第1級水酸基を有す
るエポキシ樹脂組成物に関する。

(従来技術)

エポキシ樹脂、特にビスフェノールAとエ

ピクロルヒドリンから製造されるグリシジルエ
ーテル型エポキシ樹脂は液状から高分子量の固
体樹脂にいたるまで種々な品種が得られ、多様
な用途に用いられている。

低分子量の液状のものは、そのエポキシ基の
反応性を利用し、ポリアミンやポリアミド樹脂
と常温で硬化させ、接着剤、FRP、床材等に
用いられ、多量基酸無水物と加熱硬化させるこ
とにより注型品等、主として電気関係の用途に
用いられている。一方、高分子量化したものは
融点が80～160℃のもろい固体樹脂であり、
末端エポキシ基の他に第2級の水酸基を有する
ため、その水酸基の反応を利用した種々なコー
ティングの分野に使用されている。

例えば、不飽和脂肪酸でエステル化したエポ
キシエステルは空気乾燥、常温乾燥型塗料とし
たり、メラミン樹脂を架橋剤とする焼付塗料に
さらにはフェノール樹脂と組合せた珪用のコー
ティングに利用されている。

また、粉体にしてブロックダイソシアネート

を混合することによりエポキシ系粉体塗料にも使われている。また、カチオン電着塗料等にも利用されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

このように多くの用途に利用されているにもかかわらず、かたくて、もろく、かつ水酸基が第2級のため、水酸基と反応する架橋剤との反応性があるく、焼付架橋に高温を必要とすること、さらには、耐熱性が悪いという種々な欠点があった。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者は、かかるエポキシ樹脂の欠点を改良し、エポキシ樹脂の可能性をさらに広げんと鋭意研究した結果、エポキシ樹脂にエポキシ樹脂の第2級水酸基にε-カプロラク톤を開環重合させたラクトン変性エポキシ樹脂を添加することにより、かたくてもろいエポキシ樹脂に適度の可塑性が付与され、同時にラクトン変性エポキシ樹脂の水酸基は剛直なエポキシ樹脂骨格から離れたところに存在する第1級水酸基

であることから、架橋剤と反応が進みやすいことを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は

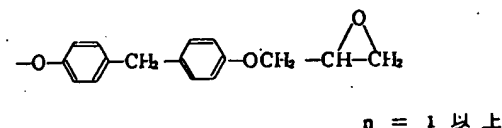
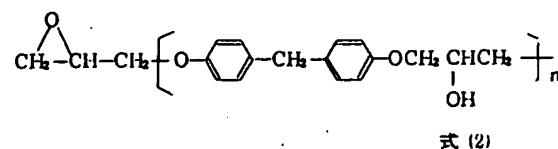
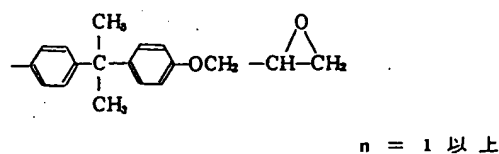
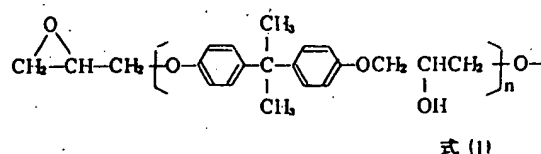
- (A) 1分子中に1個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂95～5重量部と
- (B) 水酸基を有するエポキシ樹脂97～5重量部と水酸基に対し、ε-カプロラクトン3～95重量部とを開環重合させることによって得られるラクトン変性エポキシ樹脂5～95重量部とからなることを特徴とする優れた可塑性を有し、かつ架橋剤との反応性の優れた第1級水酸基を有するエポキシ樹脂組成物を提供するものである。

本発明に用いる1分子中に1個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂としては、通常知られているエポキシ樹脂であり、特に限定されない。

例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環型エ

ポキシ樹脂などがあげられるが、特に好ましくはシェル社製商品名エビコート827、エビコート828、エビコート1001、エビコート1004、エビコート1007、エビコート1009等、または、これらの他社相当品、大日本インキ製商品名エビクロン880、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート（ダイセル化学工業製商品名セロキサイド2021等）などのエポキシ樹脂があげられ、それ単独あるいは2種以上の混合系で用いてもよい。

本発明に用いる水酸基を有するエポキシ樹脂としてはビスフェノールA型エポキシ樹脂（式(1)）、ビスフェノールF型エポキシ樹脂（式(2)）、あるいは多塩基酸とエビクロルヒドリンから合成されるジグリシジルエステル等を用いることができる。



ε-カプロラク톤はシクロヘキサノンを過酸でバイヤービリカー反応によって酸化することにより工業的に製造されている。本発明に於ては、ε-カプロラク톤以外のラクトン類、あるいはラクタム類を共重合させることもできる。

本発明のラクトン変性エポキシ樹脂に占める水酸基を有するエポキシ樹脂の割合は合計100重量部中97〜5重量部を用いる。

エポキシ樹脂の第2級水酸基へのε-カプロラク톤の開環重合は100〜240℃、好ましくは120〜200℃で行なう。

この反応には触媒を用いることが好ましい。触媒としてはテトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトラエチルチタネート等のチタン化合物、オクチル酸スズ、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズラウレート等の有機スズ化合物、さらには塩化第1スズ、臭化第1スズ、ヨウ化第1スズ等を用いることができる。

特に分子数分布のせまいものを得たいときは塩化第1スズを用いるのが好ましい。

使用量は反応温度によって異なるが、一般には1000 ppm から0.01 ppm、好ましくは500 ppm〜0.2 ppmを用いる。

反応は無溶剤で行なってもよいし、トルエン、キシレン等の活性水素を持たない溶媒中で行なってもよい。但し、エステル結合を有する溶媒は一般に好ましくない。なぜなら、反応中にポリカプロラク톤のエステル基とエステル交換反応を起し、エポキシ樹脂に結合していないポリカプロラク톤が生成するおそれがあるからである。

塩化スズを触媒に用いるときは、エステル交換反応をほとんど促進しないので、エステル系の溶媒を用いることも可能である。

しかし、チタン系の触媒を用いるときは、エステル交換反応をも促進するため、特にエステル系溶媒はさけるのが望ましい。

本発明のエポキシ樹脂組成物に占めるラクトン変性エポキシ樹脂の割合はエポキシ樹脂組成物100重量部中5〜95重量部を用いる。

以上のようにして得られたエポキシ樹脂組成物

は優れた可とう性を示すと共に、ラクトン変性エポキシ樹脂は反応性の高い第1級水酸基を有するので、水酸基と反応する架橋剤、例えばイソシアネート類、メラミン等のアミン樹脂、フェノール樹脂等を配合したコーティング剤として用いることができる。

このようにして得られたラクトン変性エポキシ樹脂は反応性の高い第1級水酸基を有するので、水酸基と反応する架橋剤、例えばイソシアネート類、メラミン等のアミノ樹脂、フェノール樹脂等を配合した架橋型のコーティング剤として用いることができる。

また、ブロックイソシアネート等を配合した粉体塗料にも応用できる。更にこの樹脂の両末端に残っているエポキシ基にアミン類を反応させ、さらに酸で中和することにより、水性樹脂にも応用できる。

かかる水性樹脂に水溶性の硬化剤として、メラミン樹脂を配合したり、ブロックイソシアネートを配合して、水性塗付塗料や塗着塗料としても応

用することができる。

[発明の効果]

従来、エポキシ樹脂に可とう性を付与する手段として長鎖脂肪酸をエステル化することが行なわれているが、架橋剤と反応する水酸基は第2級のままであり、かつ、エステル化によって水酸基の数は減少する。

また、エポキシ樹脂の末端エポキシ基を利用し、可とう性のあるポリエステルポリオールやポリカプロラクトンポリオール、ポリアミド樹脂で変性することも行なわれているが、架橋反応に用いられる水酸基はやはり反応性の悪い第2級水酸基である。

それらに較べ、本発明の組成物はエポキシ樹脂に可とう性と第1級水酸基を同時に付与する点で、エポキシ樹脂の用途をさらに拡大するだけでなく、架橋剤との硬化反応が従来より低温で進行するための省エネルギーにも役立つものである。

又、本発明は組成物のため、その比率を変え

ることにより、簡単に目的とする性状の樹脂を行なうことができる。

本発明のエポキシ樹脂組成物について、以下例を挙げて説明するが、これらによって本発明を限定するものではない。

例中、部は重量部を意味する。

実施例 1

窒素導入管、温度計、冷却管、攪拌装置を備えた4ツ口フラスコにアラルダイト6097(チバ社製、エポキシ樹脂の商品名、融点180℃)100部、ε-カプロラクトン900部、テトラブチルチタネート0.01部を仕込み、180℃で6時間反応させることにより、融点55~60℃、水酸基価200KOHmg/g、エポキシ当量18000のラクトン変性エポキシ樹脂を得た。

このラクトン変性エポキシ樹脂222部とアラルダイト6097、778部を混合し、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート(EGA)に溶解した後、架橋剤として旭化成

工業製、商品名デュラネート24A-100(ヘキサメチレンジイソシアネートアダクト体)をNCO/OH=1/1の割合で配合し、厚さ0.3mmのみがき軟鋼板に塗布した後、120℃で2時間乾燥硬化させた。

塗膜評価結果を表-1に示す。

比較例 1

アラルダイト6097を単独で実施例1と同様に塗膜評価し、その結果を表1に示す。

表 1

項 目		品 番	比 較 例 1	実 施 例 1
配 合	硬 化 剤		デュラネート 24A-100	デュラネート 24A-100
	溶 剤		EGA	EGA
不 揮 発 分 例			50	50
	硬 化 条 件		120℃×2hrs	120℃×2hrs
鉛 筆 硬 度 ゴバン目密着(セロテープ) 耐衝撃性(デュボン式1kgf) エリクセン 耐 屈 曲 性 (2mm)			3H 100/100(100/100) 10cm 7.5mm ○	H 100/100(100/100) 50cm< 8mm< ○
	耐 溶 剤 性	トルエン ガソリン	○ ○	○ ○
	耐 汚 染 性	□ 紅 黒マジック 赤マジック	○ ○ ○	○ ○ ○
	耐 薬 品 性	5% HCl 5% NaOH	○ ○	○ ○
耐 水 性	白 化		な し	な し
	ブリストア		な し	な し
性	ゴバン目密着(セロテープ)		0/100	0/100

硬化条件; NCO/OH=1/1、塗版材質; 冷間圧延鋼板、膜厚; 20~30μm、EGA; エチルセロソルブアセテート、デュラネート24A-100; 旭化成工業HMDI系ポリイソシアネート、耐汚染性・耐溶剤性; 25℃×48hrs
耐溶剤性; 100回ラビングテスト、耐水性; 40℃×48hrs

手 続 補 正 書 (自 発)

表 - 1 より本発明品は可とう性に優れていることがわかる。

昭和 6 0 年 3 月 13 日

特許出願人

ダイセル化学工業株式会社

特許庁長官 志 賀 学 殿



1. 事件の表示

昭和 5 9 年特許願第 1 6 6 3 1 4 号

2. 発明の名称

エポキシ樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

郵便番号 5 9 0

住 所 大阪府堺市鉄砲町 1 番地

名 称 (290)ダイセル化学工業株式会社

代表者氏名 久保田 典 文



4. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

5. 補正の内容

査 査

- (1) 明細書第 5 頁 7 行目「キシルメチル……ヘキシルカ」を「キシルメチル……ヘキサンカ」に訂正する。
- (2) 明細書の第 7 頁 2 行目「……バイヤービリカー……」を「……バイヤービリガー……」訂正する。
- (3) 明細書の第 9 頁 7 行目から 1 2 行目「このようにして得られた……」
「……用いることができる。」
を削除する。
- (4) 明細書第 1 1 頁 1 行目から 2 行目「……性状の樹脂を行なうことができる。」
を「……性状の樹脂を得ることができる」
に訂正する。

BEST AVAILABLE COPY